

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-117219
(P2001-117219A)

(43) 公開日 平成13年4月27日 (2001. 4. 27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ページ数 (参考)
G 0 3 F 7/00	5 0 3	G 0 3 F 7/00	5 0 3 2 H 0 2 5
B 4 1 N 1/14		B 4 1 N 1/14	2 H 0 9 6
G 0 3 F 7/027		G 0 3 F 7/027	2 H 1 1 4
7/035		7/035	
7/11	5 0 1	7/11	5 0 1
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 25 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-301240

(22) 出願日 平成11年10月22日 (1999. 10. 22)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 小泉 滋夫

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(72) 発明者 岡本 安男

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100073874

弁理士 萩野 平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性平版印刷版

(57) 【要約】

【課題】 感度、耐刷性および保存安定性が十分な感光性平版印刷版を提供する。

【解決手段】 親水性表面を有する支持体上に、i) ポリウレタン樹脂バインダー、ii) 付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物及び溶剤を含有する光重合層塗布液を塗布し、感光性平版印刷版の温度が90～140℃で10秒間以上保たれる条件で加熱乾燥することにより得られたことを特徴とし、好ましくは、該加熱乾燥後、感光性平版印刷版の温度を50℃以下に冷却したあと、引き続きその光重合層上に、水溶性の酸素遮断性物質を含有する保護層を塗布し、加熱乾燥することにより得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 親水性表面を有する支持体上に、i) ポリウレタン樹脂バインダー、ii) 付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物及び溶剤を含有する光重合層塗布液を塗布し、感光性平版印刷版の温度が90～140℃で10秒間以上保たれる条件で加熱乾燥することにより得られたことを特徴とする感光性平版印刷版。

【請求項2】 前記加熱乾燥後、感光性平版印刷版の温度を50℃以下に冷却したあと、引き続きその光重合層上に、水溶性の酸素遮断性物質を含有する保護層を塗布し、加熱乾燥することにより得られたことを特徴とする請求項1に記載の感光性平版印刷版。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感光性平版印刷版に関し、特に感度、耐刷性および保存安定性に優れた感光性平版印刷版に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、感光性平版印刷版としては親水性表面を有する支持体上に親油性の感光性樹脂を用いたPS版が広く用いられ、通常は、リスフィルムを介してマスク露光（面露光）後、非画像部を溶解除去することにより所望の印刷版を得ていた。近年、画像情報をコンピュータを用いて電子的に処理、蓄積、出力する、デジタル化技術が普及してきている。そして、そのようなデジタル化技術に対応した新しい画像出力方式が種々実用されるようになってきた。その結果レーザ光のような指向性の高い光をデジタル化された画像情報に従って走査し、リスフィルムを介することなく、直接印刷版を製造するコンピュータ トウ プレート（CTP）技術が普及してきており、これに適応した感光性平版印刷版を得ることは重要な技術課題となっている。

【0003】このような走査露光可能な感光性平版印刷版を得る方式の一つとして、従来より、親水性支持体上に設ける感光性樹脂層として非常に感光スピードに優れた光重合性組成物の層を設け、さらに酸素遮断性の保護層を設けた構成が多く提案され、一部上市されている。使用される光重合性組成物は基本的にはエチレン性不飽和化合物、光重合開始剤、バインダー樹脂からなる。画像形成は、光重合開始剤が光吸収し、活性ラジカルを生成、エチレン性不飽和化合物の付加重合を引き起こし、感光層の不溶化を生じるものである。しかしながら、上記のような感光性平版印刷版から製版された平版印刷版は、実用上十分に満足できる性能が得られないことがあった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、感度、耐刷性および保存安定性が十分な感光性平版印刷版を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、ポリウレタン樹脂バインダーを含有する光重合層を90～140℃で加熱乾燥した感光性平版印刷版が、感度、耐刷性および保存安定性に優れていることを見出し、本発明を完成させたものである。

【0006】すなわち、本発明は以下の通りの感光性平版印刷版である。

(1) 親水性表面を有する支持体上に、i) ポリウレタン樹脂バインダー、ii) 付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物及び溶剤を含有する光重合層塗布液を塗布し、感光性平版印刷版の温度が90～140℃で10秒間以上保たれる条件で加熱乾燥することにより得られたことを特徴とする感光性平版印刷版。

(2) 前記加熱乾燥後、感光性平版印刷版の温度を50℃以下に冷却したあと、引き続きその光重合層上に、水溶性の酸素遮断性物質を含有する保護層を塗布し、加熱乾燥することにより得られたことを特徴とする前記

(1)の感光性平版印刷版。

【0007】本発明の感光性平版印刷版が、感度、耐刷性および保存安定性に優れたものとなる理由は明確ではないが、該光重合層塗布液を塗布後、感光性平版印刷版の温度が90～140℃で10秒間以上保たれる条件で加熱乾燥することにより、該ポリウレタン樹脂バインダーのウレタン基同士の間には水素結合が形成され、この水素結合によって画像部樹脂層の硬化が促進され、感度および耐刷性が向上するものと考えられる。

【0008】また、上記の光重合層を設けた後、その上に水溶性の酸素遮断性物質を含有する保護層（以下、酸素遮断性層ともいう）を塗布する場合には、感光性平版印刷版の温度を50℃以下に冷却した後に行うことにより、塗布ムラのない状態で形成することができる。感光性平版印刷版の温度が50℃を超えた状態で、前記酸素遮断性層した場合には塗布ムラが生じ、酸素遮断性が悪くなる。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の感光性平版印刷版について詳細に説明する。まず、本発明の感光性平版印刷版において、特に重要な構成である光重合層の加熱乾燥条件について説明する。本発明の感光性平版印刷版において、後述の支持体上に後述の光重合層塗布液を塗布した後の加熱乾燥は、感光性平版印刷版の温度が90～140℃で10秒間以上保たれる条件で行うものである。

【0010】前記加熱乾燥における感光性平版印刷版の温度としては、90～140℃であれば特に限定されないが、好ましくは100～135℃、より好ましくは105～130℃である。前記感光性平版印刷版の温度は、実質上、支持体の温度を測定することによって特定

することができる。支持体温度の測定方法としては、特に限定されないが、i) 支持体裏面に、直接、熱電対温度センサーを貼り付けて測定する方法、ii) 非接触放射温度計で支持体裏面より測定する方法、iii) 最高到達温度によって変色するサーモテープを支持体裏面に貼り付けて乾燥後、該サーモテープの変色を確認する方法、等が挙げられる。

【0011】上記i)の測定方法は、少量サンプル作成実験等、感光性平版印刷版をバッチ的に作成する場合には有効であるが、工業的な大量生産が行われる場合には、長尺の支持体ウェッブが生産ライン上で絶えず移動しているため、適用が困難である。上記のような工業的な大量生産が行われる場合には、ii) およびiii)の方法が有効である。なお、iii)の方法はあくまで最高到達温度が示されるのみであるが、生産ライン上の過熱乾燥工程におけるある程度の目安にはなる。また、最も正確な温度測定方法はii)の方法である。

【0012】上記ii)の測定方法において用いられる非接触放射温度計としては、特に限定されないが、堀場製作所(株)製のCT-3100、RT50、RT50-LX、RT-60-1、RT-60-2、IT-340S、IT-540N、IT-540S、IT-540E、530 01、530 03、530 04、等が挙げられる。

【0013】本発明の感光性平版印刷版の製造における光重合層の加熱乾燥において、感光性平版印刷版の温度を所定の温度範囲に保持する時間としては、10秒以上であれば上限は特に限定されない。ただし、工業的な生産ラインで大量生産が行われる場合には、可能な限り短時間であることが好ましい。具体的には3分間以内が好ましくは、より好ましくは2分間以内であり、さらに好ましくは1分間以内である。以上のことから、上記の加熱乾燥時における感光性平版印刷版の実際の温度とその保持時間は、生産設備等によって適宜選択される。

【0014】また、上記の加熱乾燥をオープン等の中で行う場合には、オープン等の加熱乾燥手段の設定温度を感光性平版印刷版の該所定温度範囲よりも高めにする必要がある。

【0015】次に、本発明の感光性平版印刷版の製造において用いられる光重合層塗布液について説明する。本発明の感光性平版印刷版の製造において用いられる光重合層塗布液は、i) ポリウレタン樹脂バインダーの少なくとも1種、ii) 付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物の少なくとも1種、光重合開始剤及び溶剤を含有するものである。

【0016】i) ポリウレタン樹脂バインダー
上記光重合層塗布液に含有されるポリウレタン樹脂バインダーとしては、水に不溶でアルカリ溶液に可溶なものであれば特に限定されないが、酸性水素原子を持つ置換基を有するポリウレタン樹脂であることが好ましい。な

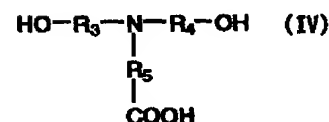
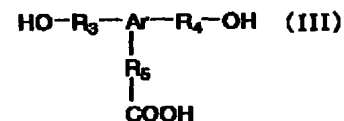
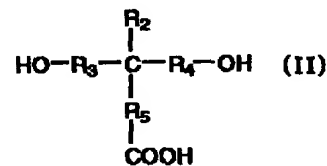
お該ポリウレタン樹脂バインダーにおける酸性水素原子を持つ置換基とは、その水中での酸解離定数(pKa)が7以下のものをさし、たとえば-COOH、-SO₂NHCOO-、-CONHSO₂-、-CONHSO₂NH-、-NHCONHSO₂-などが含まれる。樹脂の1g当りの酸含量は、0.05~6ミリ当量が好ましい。0.05ミリ当量より少ないとアルカリ現像液での現像性が不十分となり、6ミリ当量より多いと耐摩耗性が劣化してくる。好ましくは0.2~4ミリ当量である。

【0017】イ) カルボキシル基を含有するポリウレタン樹脂

本発明に好適に使用されるポリウレタン樹脂としては下記一般式(I)で表わされるジイソシアネート化合物と、一般式(II)、(III)又は(IV)で表わされるカルボキシル基を有するジオール化合物との反応生成物を基本骨格とするポリウレタン樹脂が含まれる。

【0018】

【化1】



【0019】式中、R₁は置換基(例えば、アルキル、アルケニル、アラルキル、アリール、アルコキシ、ハロゲノの各基が好ましい。)を有していてもよい二価の脂肪族又は芳香族炭化水素を示す。必要に応じ、R₁中にイソシアネート基と反応しない他の官能基例えばエステル、ウレタン、アミド、ウレイド基、炭素-炭素不飽和結合を有していてもよい。

【0020】R₂は水素原子、置換基(例えば、アルキル、アリール、アルコキシ、エステル、ウレタン、アミド、ウレイド、ハロゲノの各基が好ましい。)を有していてもよいアルキル、アルケニル、アラルキル、アリール、アルコキシ、アリーロキシ基を示し、好ましくは水素原子、炭素数1~8個のアルキルもしくはアルケニ

10

20

30

40

50

ル、炭素数6～15個のアリール基を示す。R₃、R₄、R₅はそれぞれ同一でも相異していてもよく、単結合、置換基（例えば、アルキル、アルケニル、アラルキル、アリール、アルコキシ及びハロゲノの各基が好ましい。）を有していてもよい二価の脂肪族又は芳香族炭化水素を示す。好ましくは炭素数1～20個のアルキレン、炭素数6～15個のアリーレン基、更に好ましくは炭素数1～8個のアルキレン基を示す。また必要に応じて、R₃、R₄、R₅中にイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えばエステル、ウレタン、アミド、ウレイド基、炭素-炭素不飽和結合を有していてもよい。なおR₂、R₃、R₄、R₅のうちの2又は3個で環を形成してもよい。

【0021】Arは置換基を有していてもよい三価の芳香族炭化水素を示し、好ましくは炭素数6～15個の芳香族基を示す。一般式（I）で示されるジイソシアネート化合物として、具体的には以下に示すものが含まれる。即ち、2，4-トリレンジイソシアネート、2，4-トリレンジイソシアネートの二量体、2，6-トリレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、4，4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1，5-ナフチレンジイソシアネート、3，3'-ジメチルビフェニル-4，4'-ジイソシアネート等の如き芳香族ジイソシアネート化合物；ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート等の如き脂肪族ジイソシアネート化合物；イソホロンジイソシアネート、4，4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、メチルシクロヘキサノ-2，4（又は2，6）ジイソシアネート、1，3-（イソシアネートメチル）シクロヘキサン等の如き脂環族ジイソシアネート化合物；1，3-ブチレングリコール1モルとトリレンジイソシアネート2モルとの付加体等の如きジオールとジイソシアネートとの反応物であるジイソシアネート化合物等が挙げられる。

【0022】また一般式（II）、（III）又は（IV）で示されるカルボキシル基を有するジオール化合物としては具体的には以下に示すものが含まれる。即ち、3，5-ジヒドロキシ安息香酸、2，2-ビス（ヒドロキシメチル）プロピオン酸、2，2-ビス（2-ヒドロキシエチル）プロピオン酸、2，2-ビス（3-ヒドロキシプロピル）プロピオン酸、ビス（ヒドロキシメチル）酢酸、ビス（4-ヒドロキシフェニル）酢酸、4，4-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ペンタン酸、酒石酸、N，N-ビス（2-ヒドロキシエチル）-3-カルボキシアプロピオンアミド等が挙げられる。

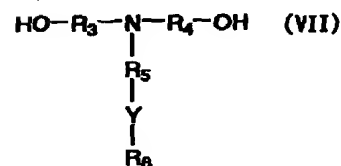
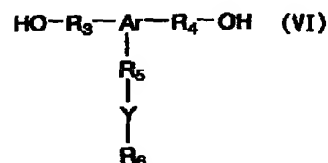
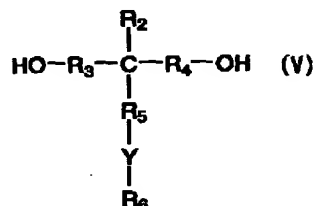
【0023】ロ）カルボキシル基以外の酸性水素原子を有するポリウレタン樹脂

また、カルボキシル基以外の酸性水素原子を有するポリ

ウレタン樹脂としては、一般式（I）のジイソシアネート化合物と、下記一般式（V）、（VI）、（VII）又は（VIII）のジオール化合物との反応生成物で表わされる構造を基本骨格とするポリウレタン樹脂が含まれる。

【0024】

【化2】



【0025】式中、R₂、R₃、R₄、R₅及びArは前記と同義である。R₆は置換基（例えば、アルキル、アルコキシ、ハロゲノの各基が好ましい。）を有していてもよい一価の脂肪族又は芳香族炭化水素を示す。好ましくは炭素数1～20個のアルキル又はアルケニル、炭素数6～15個のアリール、炭素数7～15個のアラルキル基を示す。更に好ましくは炭素数1～8個のアルキル、又はアルケニル、炭素数6～10個のアリール基を示す。YはN-スルホニルアミド基（-CO-NH-SO₂-）、N-スルホニルウレイド基（-NH-CO-NH-SO₂-）、N-アミノスルホニルアミド基（-CO-NH-SO₂-NH-）又はスルホニルウレタン基（-O-CO-NH-SO₂-）を示す。

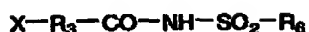
【0026】また一般式（V）、（VI）、（VII）又は（VIII）で示されるジオール化合物は、例えば一般式（II）、（III）、（IV）で示されるカルボキシル基を有するジオール化合物のヒドロキシ基を保護した後、塩基存在下、一般式（IX）、（X）、（XI）又は（XII）の化合物との反応により合成される。更にクロロスルホニルイソシアネートと反応させた後、一般式（XIII）のアミン化合物と反応させることにより合成される。

【0027】

【化3】



(IX)



(X)



(XI)

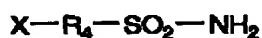


(XII)



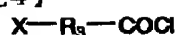
(XIII)

【0028】式中、Xは塩素原子又は臭素原子を示す。またスルホニルウレタン基の場合、トリヒドロキシ化合物の1つのヒドロキシ基を一般式 (IX) の化合物と反応させることにより合成できる。また、一般式 (X) の化合物は、例えば、下記一般式 (XIV) と (XV) の化合物の反応、一般式 (XI) の化合物は、下記一般式 (XVI) と (XV) の化合物の反応、一般式 (XII) の化合物は、下記一般式 (XVII) とクロロスルホニルイソシアネートの反応の後、一般式 (XIII) のアミン化合物との反応により、各々合成される。



* 【0029】

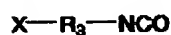
【化4】



(XIV)



(XV)



(XVI)



(XVII)

【0030】また更に一般式 (VIII) で示されるジオール化合物は、例えば、一般式 (XIV) と下記一般式 (XVIII) の化合物の反応、一般式 (XVI) と下記一般式 (XVIII) の化合物の反応、一般式 (XVII) とクロロスルホニルイソシアネートの反応の後、下記一般式 (XIX) の化合物との反応により、各々得られた化合物をヒドロキシル化することにより合成される。

【0031】

【化5】

(XVIII)

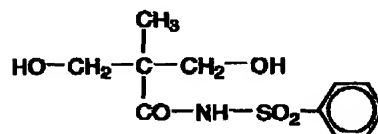
(XIX)

【0032】具体的には一般式 (V)、(VI)、(VI I) 及び (VIII) で示されるジオール化合物としては、以下に示すものが含まれる。

【0033】

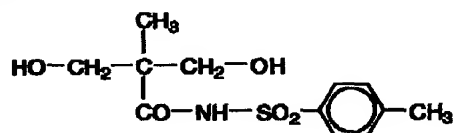
【化6】

※ (No.1)



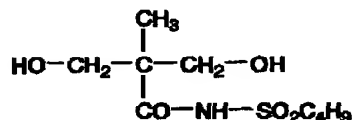
※

(No.2)

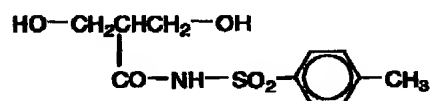


30

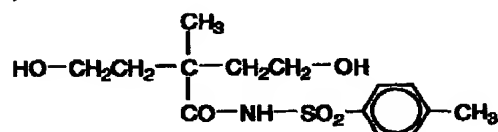
(No.3)



40 (No.4)



(No.5)



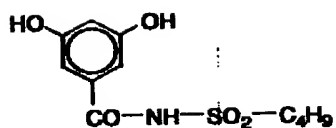
50

【0034】

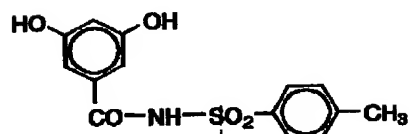
9

* * 【化7】

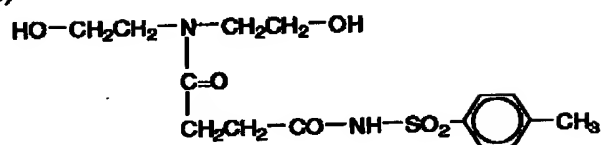
(No. 6)



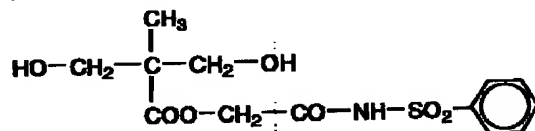
(No. 7)



(No. 8)



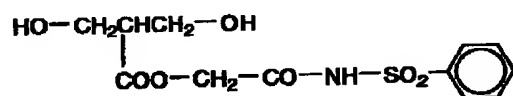
(No. 9)



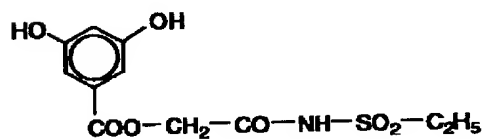
【0035】

※ ※【化8】

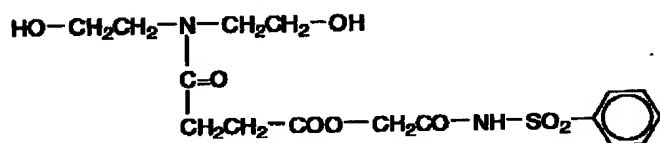
(No. 10)



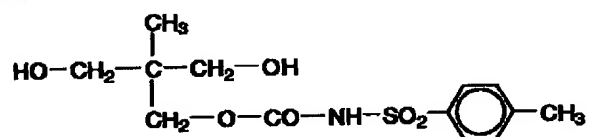
(No. 11)



(No. 12)



(No. 13)

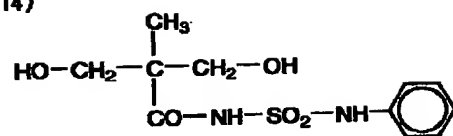


【0036】

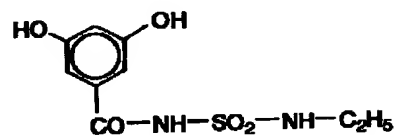
★ ★【化9】

11

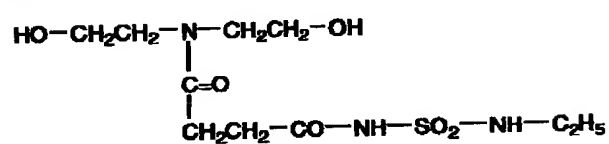
(No. 14)



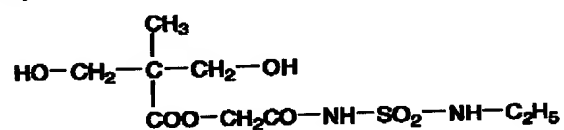
(No. 15)



(No. 16)

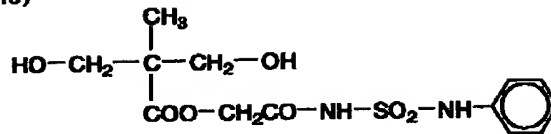


(No. 17)

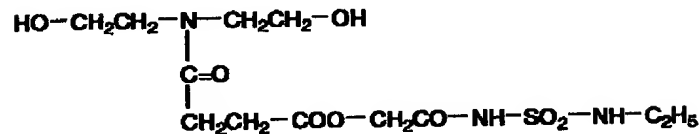


【0037】

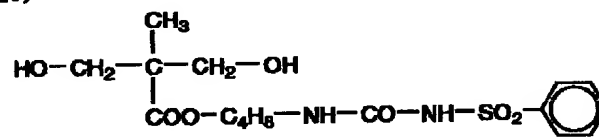
* * 【化10】

13
(No.18)

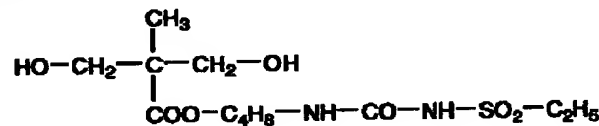
(No.19)



(No.20)



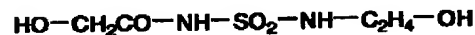
(No.21)



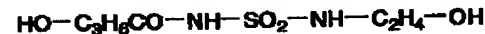
(No.22)



(No.23)



(No.24)



【0038】ハ) その他のジオール化合物

本発明に使用されるポリウレタン樹脂は、より好ましくはさらに、ポリエーテルジオール化合物、ポリエステルジオール化合物、またはポリカーボネートジオール化合物の少なくとも1種との反応性生物で表される構造を有するポリウレタン樹脂である。ポリエーテルジオール化*

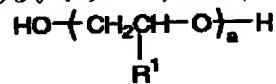
* 化合物としては、式(A)、(B)、(C)、(D)、

(E)で表される化合物、及び、末端に水酸基を有するエチレンオキシドとプロピレンオキシドのランダム共重合体が挙げられる。

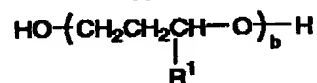
【0039】

【化11】

(A)



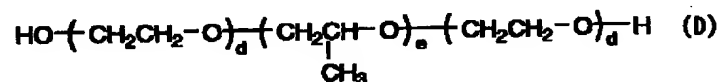
(B)



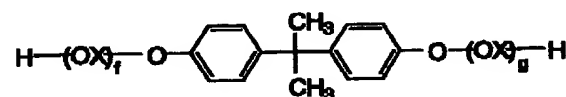
(C)

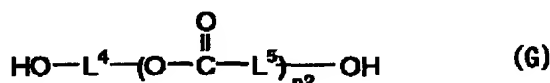


(D)



(E)

【0040】(式中、R¹は水素原子またはメチル基、※50※Xは、以下の基を表す。

$$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{CH---} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
$$\text{HO}-\text{L}^2-(\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{L}^3-\overset{\text{O}}{\parallel}\overset{*}{\text{C}}-\text{O}-\text{L}^2)_{n_1}-\text{OH} \quad (\text{F})$$

$$\text{HO}-\text{L}^6-(\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{L}^6)_{n3}-\text{OH} \quad (\text{H})$$

【0053】(式中、 L^6 はそれぞれ同一でも相違してもよく2価の脂肪族または芳香族炭化水素基を示す。好ましくは、 L^6 はアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基を示す。また L^6 中にはイソ

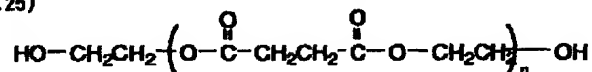
シアネート基と反応しない他の官能基、例えばエーテル、カルボニル、エステル、シアノ、オレフィン、ウレタン、アミド、ウレイド基またはハロゲン原子等が存在していてもよい。nは2以上の整数であり、好ましくは2～100の整数を示す。

*【0054】式(F)、(G)または(H)で示されるジオール化合物としては具体的には以下に示すもの含まれる。具体例中のnは2以上の整数である。

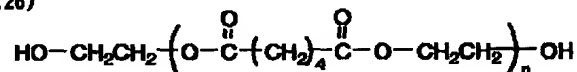
【0055】

*【化15】

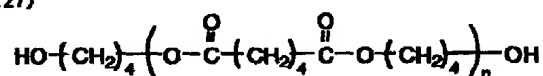
(No.25)



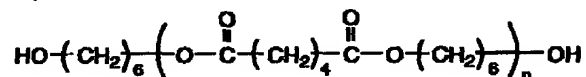
(No.26)



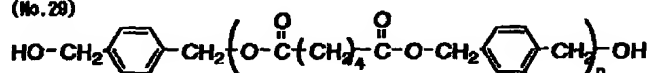
(No.27)



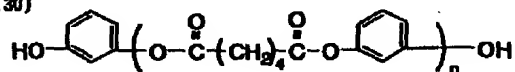
(No.28)



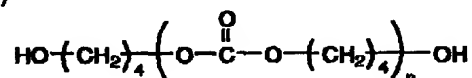
(No.29)



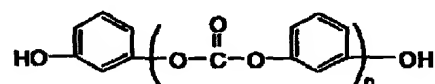
(No.30)



(No.31)



(No.32)

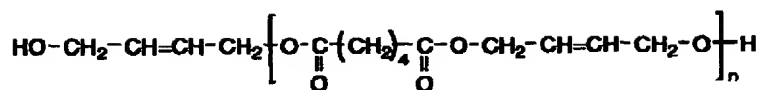


【0056】

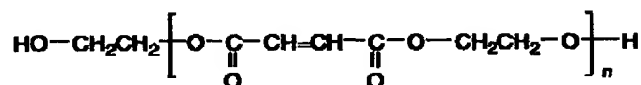
※ ※【化16】

19
(No. 33)

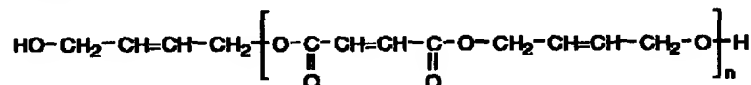
20



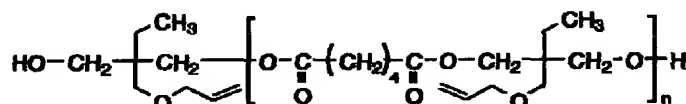
(No. 34)



(No. 35)



(No. 36)



【0057】ホ) ポリウレタン樹脂の合成

上記ポリウレタン樹脂は上記ジイソシアネート化合物およびジオール化合物を非プロトン性溶媒中、それぞれの反応性に応じた活性の公知な触媒を添加し、加熱することにより合成される。使用するジイソシアネートおよびジオール化合物のモル比は好ましくは0.8:1~1.2:1であり、ポリマー末端にイソシアネート基が残存した場合、アルコール類又はアミン類等で処理することにより、最終的にイソシアネート基が残存しない形で合成される。上記ポリウレタン樹脂の分子量は、好ましくは重量平均で1000以上であり、更に好ましくは5,000~15万の範囲である。

【0058】これらのポリウレタン樹脂は単独で用いても混合して用いてもよい。本発明の製造方法で得られる感光性平版印刷版の光重合層中に含まれる、これらのポリウレタン樹脂の含有量は約30~95重量%、好ましくは約50~90重量%である。

【0059】ii) 付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物

本発明の感光性平版印刷版の製造において用いられる光重合層塗布液に含有される付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物(以下、付加重合性化合物ともいう)は、具体的には少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物であり、より詳細には、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。このような化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いる事ができる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、またはそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつ。モノマーおよびその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸(例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イ

* タコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など)や、そのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。

【0060】また、ヒドロキシル基や、アミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル、アミド類と単官能もしくは多官能イソシアネート類、エポキシ類との付加反応物、単官能もしくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアナト基や、エポキシ基等の親電子性置換基を有する、不飽和カルボン酸エステル、アミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、ハロゲン基や、トシルオキシ基等の脱離性置換基を有する、不飽和カルボン酸エステル、アミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用する事も可能である。

【0061】脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペン

タエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

【0062】メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサンジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-（3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕ジメチルメタン、ビス〔p-（メタクリルオキシエトキシ）フェニル〕ジメチルメタン等がある。

【0063】イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、アロピレングリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールジイタコネート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。

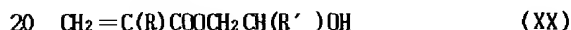
【0064】イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。その他のエステルの例として、例えば、特公昭46-27926、特公昭51-47334、特開昭57-196231記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59-5240、特開昭59-5241、特開平2-226149記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。さらに、前述のエステルモノマーは混合物としても使用することができる。

【0065】また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カ

ルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54-21726記載のシクロヘキシレン構造を有するものをあげる事ができる。

【0066】また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記式（XX）で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

【0067】



（ただし、RおよびR'はHあるいはCH₃を示す。）

【0068】また、特開昭51-37193号、特公平2-32293号、特公平2-16765号に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号、特公昭56-17654号、特公昭62-39417、特公昭62-39418号記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。

【0069】さらに、特開昭63-277653、特開昭63-260909号、特開平1-105238号に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性化合物類を用いることによって、非常に感光スピードに優れた光重合層を得ることができる。

【0070】その他の例としては、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号、各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートをあげることができる。また、特公昭46-43946号、特公平1-40337号、特公平1-40336号記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号記載のビニルホスホン酸系化合物等もあげることができる。また、ある場合には、特開昭61-22048号記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。さらに日本接着協会誌 vol. 20, No. 7, 300~308ページ（1984年）に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

【0071】これらの、付加重合性化合物について、どのような構造を用いるか、単独で使用するか併用するか、

添加量はどうかといった、使用方法の詳細は、最終的な感光性平版印刷版の性能設計にあわせて、任意に設定できる。例えば次のような観点から選択される。感光スピードの点では1分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合、2官能以上がこのましい。また、光重合層の画像部すなわち硬化膜の強度を高くするためには、3官能以上のものが良く、さらに、異なる官能数・異なる重合性基（例えばアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン系化合物、ビニルエーテル系化合物）のものを併用することで、感光性と、強度を両方を調節する方法も有効である。大きな分子量の化合物や、疎水性の高い化合物は感光スピードや、膜強度に優れる反面、現像スピードや現像液中での析出といった点で好ましく無い場合がある。また、該光重合層中の他の成分（例えば前述のバインダーポリマー、後述の光重合開始剤（系）、後述の着色剤等）との相溶性、分散性に対しても、付加重合性化合物の選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や、2種以上の併用により相溶性を向上させうる事がある。また、後述の支持体、オーバーコート層等の密着性を向上せしめる目的で特定の構造を選択することもあり得る。該光重合層中の付加重合性化合物の配合比に関しては、多い方が感度的に有利であるが、多すぎる場合には、好ましく無い相分離が生じたり、光重合層の粘着性による製造工程上の問題（例えば、光重合層成分の転写、粘着に由来する製造不良）や、現像液からの析出が生じる等の問題を生じうる。これらの観点から、好ましい配合比は、多くの場合、光重合層の全成分に対して5～80重量%、好ましくは25～75重量%である。また、これらは単独で用いても2種以上併用してもよい。そのほか、付加重合性化合物の使用法は、酸素に対する重合阻害の大小、解像度、かぶり性、屈折率変化、表面粘着性等の観点から適切な構造、配合、添加量を任意に選択でき、さらに場合によっては下塗り、上塗りといった層構成・塗布方法も実施し得る。

【0072】なお、本発明の感光性平版印刷版の製造においては、ウレタン結合基を有する付加重合性化合物が、前記ポリウレタン樹脂バインダーとの相互作用が向上すると考えられるため好ましい。

【0073】iii) 光重合開始剤

本発明の感光性平版印刷版の製造において用いられる光重合層塗布液には、本発明の作用効果と直接因果関係はないが、光重合開始剤を必須に含有するものである。本発明において用いられる光重合層塗布液に含有される光重合開始剤としては、使用する光源の波長により、特許、文献等で公知である種々の光重合開始剤、あるいは2種以上の光重合開始剤の併用系（光重合開始系）を適宜選択して使用することができる。なお、本発明においては単独で用いる光重合開始剤、2種以上の光重合開始剤を併用した系を総括して単に光重合開始剤または光開

始剤ともいう。例えば400nm付近の光を光源として用いる場合、ベンジル、ベンゾイルエーテル、ミヒラズケトン、アントラキノン、チオキサントン、アクリジン、フェナジン、ベンゾフェノン等が広く使用されている。

【0074】また、400nm以上の可視光線、Arレーザー、半導体レーザーの第2高調波、SHG-YAGレーザーを光源とする場合にも、種々の光重合開始剤が提案されており、例えば、米国特許第2,850,445号に記載の、ある種の光還元性染料、例えばローズベンガル、エオシン、エリスロシンなど、あるいは、染料と光重合開始剤との組み合わせによる系、例えば、染料とアミンの複合開始系（特公昭44-20189号）、ヘキサアリアルビイミダゾールとラジカル発生剤と染料との併用系（特公昭45-37377号）、ヘキサアリアルビイミダゾールとp-ジアルキルアミノベンジリデンケトンの系（特公昭47-2528号、特開昭54-155292号）、環状シス- α -ジカルボニル化合物と染料の系（特開昭48-84183号）、環状トリアジンとメロシアニン色素の系（特開昭54-151024号）、3-ケトクマリンと活性剤の系（特開昭52-112681号、特開昭58-15503号）、ビイミダゾール、スチレン誘導体、チオール系の系（特開昭59-140203号）、有機過酸化物と色素の系（特開昭59-1504号、特開昭59-140203号、特開昭59-189340号、特開昭62-174203号、特公昭62-1641号、米国特許第4,766,055号）、染料と活性ハロゲン化合物の系（特開昭63-178105号、特開昭63-258903号、特開平2-63054号など）、染料とボレート化合物の系（特開昭62-143044号、特開昭62-150242号、特開昭64-13140号、特開昭64-13141号、特開昭64-13142号、特開昭64-13143号、特開昭64-13144号、特開昭64-17048号、特開平1-229003号、特開平1-298348号、特開平1-138204号など）、ローダニン環を有する色素とラジカル発生剤の系（特開平2-179643号、特開平2-244050号）、チタノセンと3-ケトクマリン色素の系（特開昭63-221110号）、チタノセンとキサントン色素さらにアミノ基あるいはウレタン基を含む付加重合可能なエチレン性不飽和化合物を組み合わせた系（特開平4-221958号、特開平4-219756号）、チタノセンと特定のメロシアニン色素の系（特開平6-295061号）、チタノセンとベンゾピラン環を有する色素の系（特開平8-334897号）等を挙げることができる。

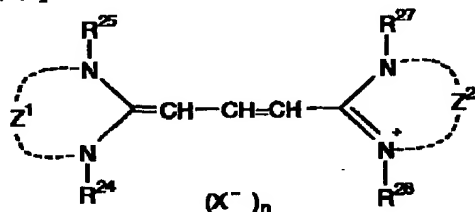
【0075】好ましい光重合開始剤（系）は、色素として、シアニン系、メロシアニン系、キサントン系、ケトクマリン系、ベンゾピラン系色素を用い、光重合開始剤

25

としてチタノセン化合物、トリアジン化合物を用いた組合せである。シアニン系色素として好ましくは下記の構造を有するものが挙げられるが、特に限定されない。

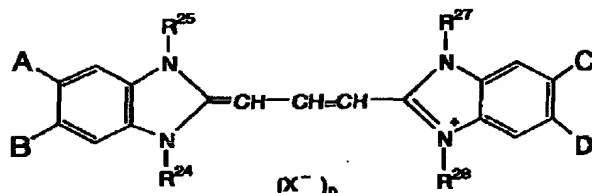
【0076】

【化17】



10

*



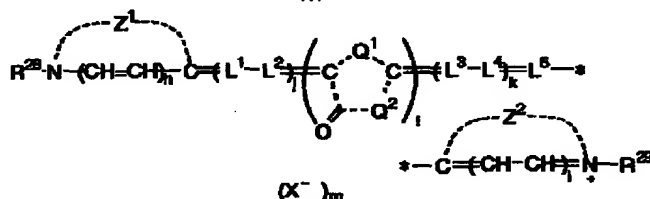
R ²⁴	R ²⁵	R ²⁶	R ²⁷	A	B	C	D	X ⁻	n
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	Cl	Cl	Cl	I ⁻	1
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CF ₃	H	CF ₃	I ⁻	1
(CH ₂) ₂ SO ₃ Na	C ₂ H ₅	(CH ₂) ₂ SO ₃ ⁻	C ₂ H ₅	Cl	Cl	Cl	Cl	-	0

【0080】メロシアニン系色素として好ましくは下記の構造を有するものが挙げられるが、特に限定されない。

※【0081】

【化18】

※

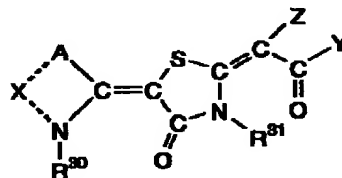
(X⁻)_m

【0082】(式中、Z¹、Z²はそれぞれシアニン色素で通常用いられる5員環及び／又は6員環の含窒素複素環を形成するに必要な非金属原子群を表わす。R²⁸、R²⁹はそれぞれアルキル基を表わす。Q¹とQ²は組み合わせることにより、4-チアゾリジノン環、5-チアゾリジノン環、4-イミダゾリジノン環、4-オキサゾリジノン環、5-オキサゾリジノン環、5-イミダゾリジノン環または4-ジチオラノン環を形成するに必要な原子群を表わす。L¹、L²、L³、L⁴及びL⁵はそれぞれメチン基を表わす。mは1又は2を表わす。i、hはそれぞれ0又は1を表わす。1は1又は2を表わす。j、kはそれぞれ0、1、2又は3を表わす。X⁻は、対アニオンを表わす。)

【0083】

【化19】

★



40 【0084】(式中R³⁰およびR³¹は各々独立して水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アルコキシカルボニル基、アリール基、置換アリール基またはアラルキル基を表わす。Aは酸素原子、イオウ原子、セレン原子、テルル原子、アルキルないしはアリール置換された窒素原子、またはジアルキル置換された炭素原子を表わす。Xは含窒素ヘテロ五員環を形成するのに必要な非金属原子群を表わす。Yは置換フェニル基、無置換ないしは置換された多核芳香環、または無置換ないしは置換されたヘテロ芳香環を表わす。Zは水素原

★

50

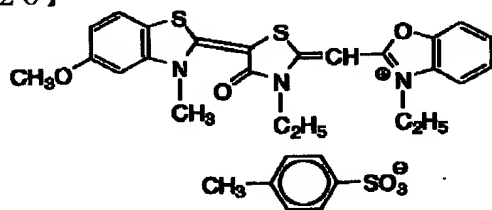
27

子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、置換アミノ基、アシル基、またはアルコキシカルボニル基を表わし、Yと互いに結合して環を形成していてもよい。）

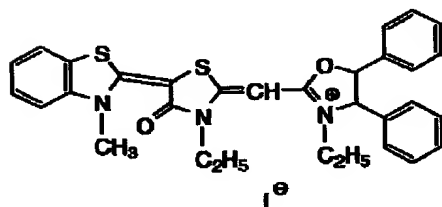
【0085】以下にメロシアニン系色素の具体例を示す。

【0086】

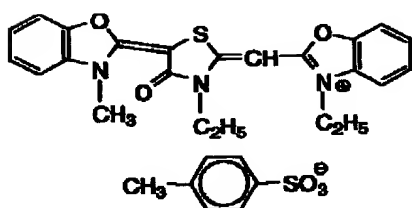
【化20】



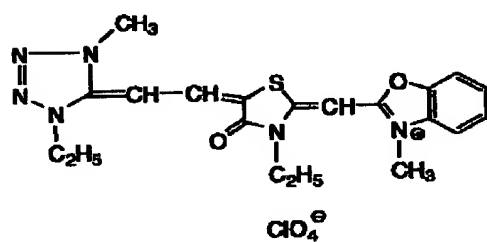
10



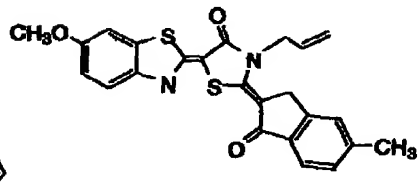
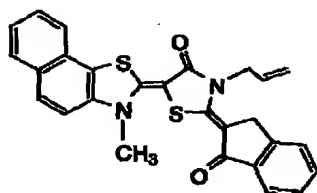
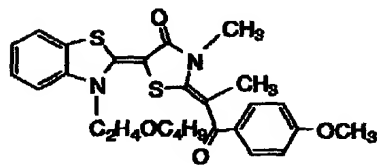
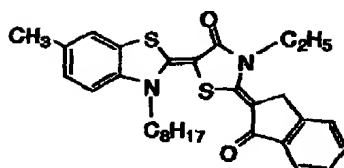
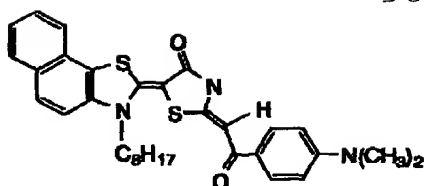
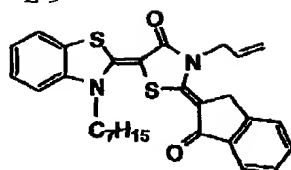
20



30



29

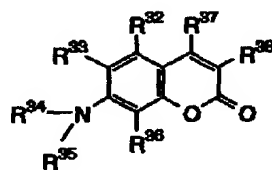


【0088】キサントン系色素としては、ローダミン B、ローダミン 6 G、エチルエオシン、アルコール可溶性エオシン、ピロニン Y、ピロニン B 等を挙げることができる。

【0089】ケトマリン系色素として好ましくは下記の構造を有するものが挙げられるが、特に限定されない。

【0090】

【化22】

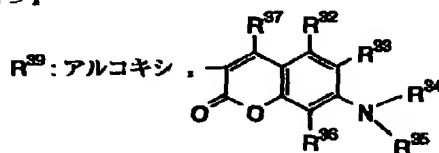


【0091】(式中、R³²、R³³およびR³⁴はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はアルコキシ基を表わし、R³⁴およびR³⁵はそれぞれアルキル基を表わすが、少なくとも一方が炭素数4～16個のアルキル基* 40

*を表わし、R³⁷は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、カルボキシル基、もしくはそのエステル誘導体またはアミド誘導体の基を表わし；R³⁸は炭素原子の総数が3～17個の複素環残基-CO-R³⁹を表わし、R³³とR³⁴、R³⁵とR³⁶は互いに結合して環を形成してもよい。ここでR³⁹は下に示す基である。)

【0092】

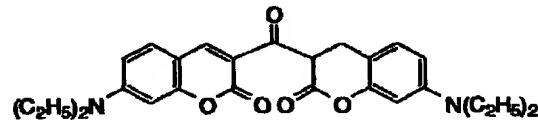
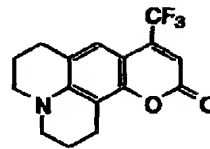
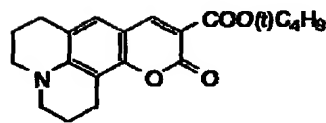
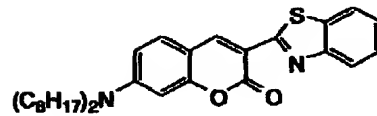
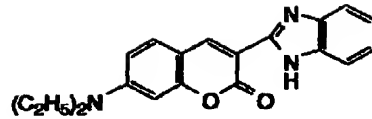
30 【化23】



【0093】以下にケトマリン系色素の具体例を示す。

【0094】

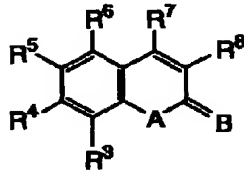
【化24】



【0095】ベンゾピラン系色素として好ましくは下記の構造を有するものが挙げられるが、特に限定されない。

【0096】

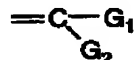
【化25】



【0097】(式中、 $R^3 \sim R^5$ はお互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、水酸基、アルコキシ基またはアミノ基を表す。また、 $R^3 \sim R^5$ はそれらが各々結合できる炭素原子と共に非金属原子から成る環を形成していても良い。 R^7 は、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ芳香族基、シアノ基、アルコキシ基、カルボキシ基またはアルケニル基を表す。 R^6 は、 R^7 で表される基または $-Z-R^7$ であり、 Z はカルボニル基、スルホニル基、スルフィニル基またはアリーレンジカルボニル基を表す。また R^7 および R^8 は共に非金属原子から成る環を形成していても良い。 A はO、S、NHまたは置換基を有する窒素原子を表す。 B は、基

【0098】

【化26】



【0099】であり、 G_1 、 G_2 は同一でも異なっていて*

も良く、水素原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アシル基、アリールカルボニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基またはフルオロスルホニル基を表す。但し G_1 と G_2 は同時に水素原子となることはない。また G_1 および G_2 は炭素原子と共に非金属原子から成る環を形成していても良い。)

【0100】以下にベンゾピラン系色素の具体例を示す。

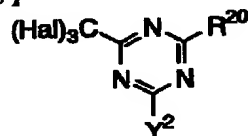
【0101】

【化27】

*【0102】光重合開始剤としてのトリアジン化合物としては、次式の化合物を挙げることができる。

【0103】

【化28】



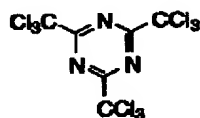
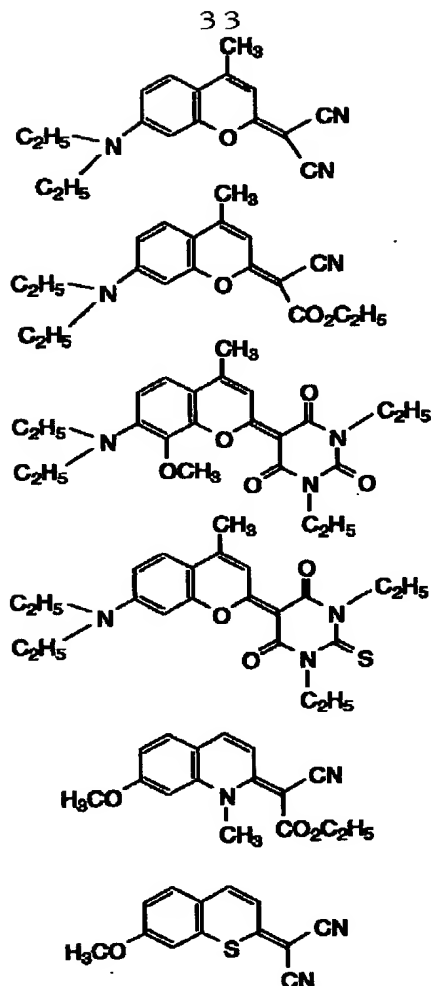
10 【0104】(式中、Halはハロゲン原子を表わす。Y²は-C(Hal)₃、-NH₂、-NHR²¹、-N(R²¹)₂、-OR²¹を表わす。ここでR²¹はアルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を表わす。またR²⁰は-C(Hal)₃、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、置換アルケニル基を表わす。)で表わされる化合物。

【0105】以下にトリアジン化合物の具体例を示す。

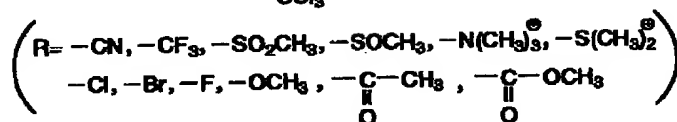
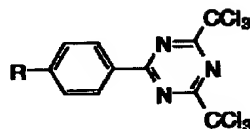
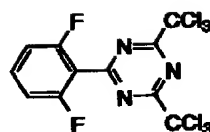
【0106】

【化29】

20



*



【0107】また、好ましい光重合開始剤としては、チタノセン化合物が挙げられる。チタノセン化合物としては、例えば、特開昭59-152396号、特開昭61-151197号公報に記載されている公知の化合物を適宜に選択して用いることができる。

【0108】更に具体的には、ジシクロペンタジエニル-Ti-ジクロライド、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-フェニル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル※50

※ニ-1-イル(以下A-1と記す)、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4, 6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4-ジフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニ-1-イル(以下A

35

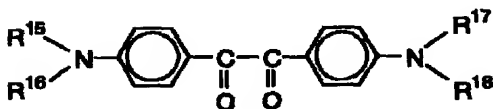
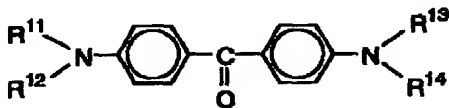
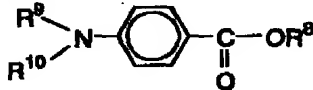
ー2と記す)、ジメチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4-ジフルオロフェニ-1-イル、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス(2, 6-ジフルオロ-3-(ピリ-1-イル)フェニル)チタニウム(以下A-3と記す)等を挙げることができる。

【0109】本発明で用いられる光重合層塗布液中のこれらの光重合開始剤の含有濃度は通常わずかなものである。また、不適当に多い場合には有効光線の遮断等好ましくない結果を生じる。本発明における光重合開始剤の量は、バインダー成分と付加重合性化合物成分との合計に対して0.01重量%から70重量%の範囲で使用するのが好ましい。より好ましくは、1重量%から50重量%で良好な結果を得る。

【0110】また、光重合開始剤にはアミン化合物、チオール化合物等の助剤を加えてもよく、特に好ましいものは下記一般式で表されるアミン化合物及びアミノ酸類である。

【0111】

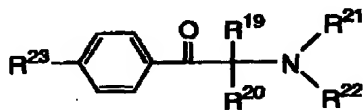
【化30】



【0112】(式中、 $R^8 \sim R^{18}$ はそれぞれアルキル基を表わす。)

【0113】

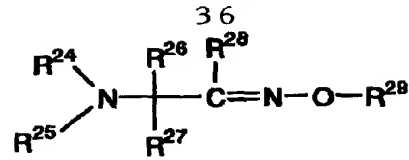
【化31】



【0114】(式中、 $R^{19} \sim R^{22}$ は、アルキル、アルコキシを表し、 R^{21} と R^{22} は環を形成してもよく、 R^{23} は複素環、アルキルチオを表す。)

【0115】

【化32】



【0116】(式中、 R^{28} 、 R^{29} は同一または異なり、置換基を有していても良く不飽和結合を含んでいても良い炭化水素基、あるいはヘテロ環基を表す。 R^{26} 、 R^{27} は同一または異なり、水素原子、置換基を有していても良く不飽和結合を含んでいても良い炭化水素基、ヘテロ環基、ヒドロキシル基、置換オキシ基、メルカプト基、置換チオ基を表わす。また、 R^{26} 、 R^{27} は互いに結合して環を形成し、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NR}^{24}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{NH}-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、及び/又は、 $-\text{SO}_2-$ を環の連結主鎖に含んでいても良い炭素数2から8のアルキレン基を表す。 R^{24} 、 R^{25} は水素原子、置換基を有していても良く不飽和結合を含んでいても良い炭化水素基、或いは置換カルボニル基を表す。)

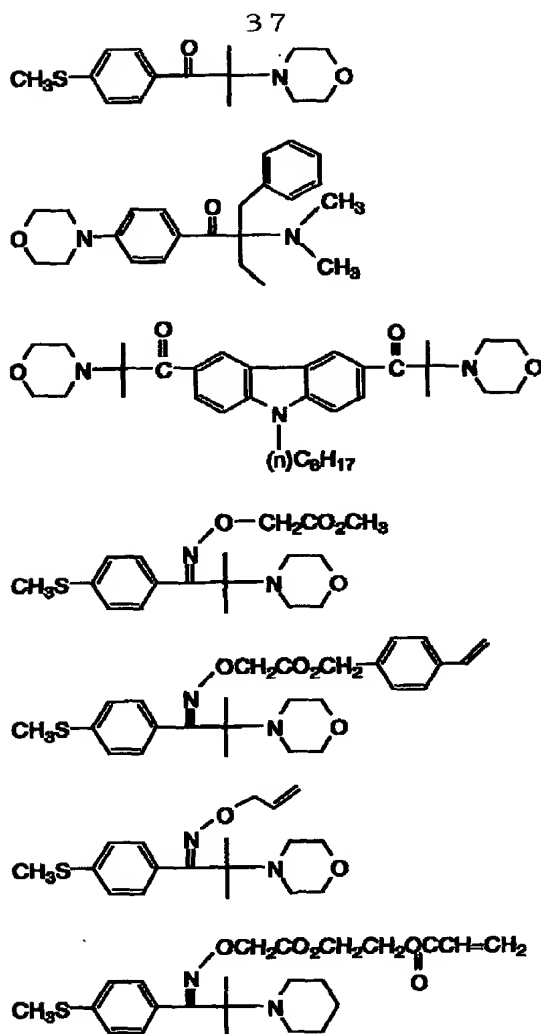
【0117】また、p-ジエチルアミノ安息香酸エチル等のジアルキル安息香酸エステル、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン等のビスアミノベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンジル等のビスアミノベンジル、

【0118】

【化33】

30

40



シアロパノール、メトキシメトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテート、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチルなどが挙げられる。これらの溶剤は、単独あるいは混合して使用することができる。

【0122】また、本発明の製造で用いられる光重合層塗布液には、バインダー成分として、上記ポリウレタン樹脂バインダー以外のものを含有させることができる。上記ポリウレタン樹脂バインダー以外に含有させてもよいバインダー成分としては、例えばポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリアセタール樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリスチレン系樹脂、ノボラック型フェノール系樹脂を挙げることができる。

20 【0123】本発明において用いられる光重合層塗布液には、以上の基本成分の他に光重合層のための組成物の製造中あるいは保存中において前記付加重合性化合物の不要な熱重合を阻止するために少量の熱重合禁止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合禁止剤としては、

30 ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン第一セリウム塩、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩等が挙げられる。熱重合禁止剤の添加量は、本発明の製造方法で得られる感光性平版印刷版の光重合層組成物の全成分の重量に対して、約0.01%~約5%が好ましい。また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにペヘン酸やペヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で光重合層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、本発明の製造方法で得られる感光性平版印刷版の光重合層組成物の全成分の重量に対して、約0.5%~約10%が好ましい。

40

【0124】更に光重合層の着色を目的として、着色剤を添加してもよい。着色剤としては、例えば、フタロシアニン系顔料(C. I. Pigment Blue 15:3、15:4、15:6など)、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタンなどの顔料、エチルバイオレット、クリスタルバイオレット、アゾ染料、アントラキノン系染料、シアニン系染料がある。染料および顔料の添加量は、本発明の製造方法で得られる感光性平版印刷版の光重合層組成物の全成分の重量に対して、約0.5%~約5%が好まし

50

【0119】N-フェニルグリシン、N-フェニルグリシンナトリウム塩が挙げられる。

【0120】なお、本発明の感光性平版印刷版の製造においては、光重合層塗布液を塗布した後の加熱乾燥温度が90~140℃と、従前の製造方法に比べて若干高めであるため、光重合開始剤としても比較的熱安定性に優れたものを用いることが好ましい。

【0121】本発明において用いられる光重合層塗布液に含有される溶剤としては、特に限定されないが、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、エチレンジクロライド、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、3-メトキ

い。

【0125】加えて、硬化皮膜の物性を改良するために、無機充填剤やジオクチルフタレート、ジメチルフタレート、トリクレジルホスフェート等の可塑剤等の添加剤を加えてもよい。これらの添加量は本発明の製造方法で得られる感光性平版印刷版の光重合層組成物の全成分の重量に対して10%以下が好ましい。本発明の製造方法で用いられる光重合層塗布液には、塗布面質を向上するために界面活性剤を添加することができる。

【0126】上記のような光重合層塗布液中の固形分の濃度は、1〜50重量%が適当である。本発明の製造方法で得られる感光性平版印刷版において光重合層の被覆量は塗布乾燥後の重量で約0.1g/m²〜約10g/m²の範囲が適当である。より好ましくは0.3〜5g/m²であり、更に好ましくは0.5〜3g/m²である。

【0127】本発明の感光性平版印刷版の製造において、上記のような光重合層塗布液を塗布するための支持体としては、寸度的に安定な板状物が用いられる。該寸度的に安定な板状物としては、紙、プラスチック（例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなど）がラミネートされた紙、また、例えばアルミニウム（アルミニウム合金も含む。）、亜鉛、銅などのような金属の板、さらに、例えば二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酪酸酢酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタールなどのようなプラスチックのフィルム、上記の如き金属がラミネートもしくは蒸着された紙もしくはプラスチックフィルムなどが挙げられる。これらの支持体のうち、アルミニウム板は寸度的に著しく安定であり、しかも安価であるので特に好ましい。更に、特公昭48-18327号に記載されているようなポリエチレンテレフタレートフィルム上にアルミニウムシートが結合された複合体シートも好ましい。

【0128】また金属、特にアルミニウムの表面を有する支持体の場合には、砂目立て処理、珪酸ソーダ、弗化ジルコニウム酸カリウム、燐酸塩等の水溶液への浸漬処理、あるいは陽極酸化処理などの表面処理がなされていることが好ましい。さらに、砂目立てしたのちに珪酸ナトリウム水溶液に浸漬処理されたアルミニウム板が好ましく使用できる。特公昭47-5125号に記載されているようにアルミニウム板を陽極酸化処理したのちに、アルカリ金属珪酸塩の水溶液に浸漬処理したものが好適に使用される。上記陽極酸化処理は、例えば、燐酸、クロム酸、硫酸、硼酸等の無機酸、若しくは硝酸、スルファミン酸等の有機酸またはそれらの塩の水溶液又は非水溶液の単独又は二種以上を組み合わせた電解液中でアルミニウム板を陽極として電流を流すことにより実施され

る。

【0129】また、米国特許第3,658,662号に記載されているようなシリケート電着も有効である。更に、特公昭46-27481号、特開昭52-58602号、特開昭52-30503号に開示されているような電解グレインを施した支持体に、上記陽極酸化処理および珪酸ソーダ処理を組合せた表面処理をしたものも有用である。また、特開昭56-28893号に開示されているような機械的粗面化、化学的エッチング、電解グレイン、陽極酸化処理、さらに珪酸ソーダ処理を順に行なったものも好適である。

【0130】更に、これらの処理を行った後に、水溶性の樹脂、たとえばポリビニルホスホン酸、スルホン酸基を側鎖に有する重合体および共重合体、ポリアクリル酸、水溶性金属塩（例えば硼酸亜鉛）もしくは、黄色染料、アミン塩等を下塗りしたものも好適である。更に、特開平7-159983号に開示されているようなラジカルによって付加反応を起し得る官能基を共有結合させたゾルーゲル処理基板も好適に用いられる。これらの親水化処理は、支持体の表面を親水性とするために施される以外に、その上に設けられる光重合層の組成物の有害な反応を防ぐため、且つ光重合層の密着性の向上等のために施されるものである。

【0131】支持体上に設けられた光重合層の上には、空気中の酸素による重合禁止作用を防止するため、例えばポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、酸性セルロース類などのような酸素遮断性に優れたポリマーよりなる保護層を設けてもよい。このような保護層の塗布方法については、例えば米国特許第3,458,311号、特開昭55-49729号に詳しく記載されているが、本発明の方法では、特に、感光性平版印刷版の温度を50℃以下に冷却した後に行うことにより、塗布ムラのない状態で形成することができる。感光性平版印刷版の温度が50℃を超えた状態で、前記酸素遮断性層した場合には塗布ムラが生じ、酸素遮断性が悪くなる。

【0132】本発明の感光性平版印刷版は、画像形成のため、Arレーザー、YAG-SHGレーザー等により直接画像露光される。画像露光を行った後、現像処理を行う。かかる現像処理に使用される現像液としては従来より知られているアルカリ水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、第三リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第二リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ほう酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウムおよび同リチウムなどの無機アルカリ剤が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、

ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も用いられる。これらのアルカリ剤は単独もしくは二種以上を組み合わせ用いられる。

【0133】上記のアルカリ水溶液の内、本発明による効果が一段と発揮される現像液はアルカリ金属ケイ酸塩を含有するpH12以上の水溶液である。アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液はケイ酸塩の成分である酸化ケイ素SiO₂とアルカリ金属酸化物M₂Oの比率（一般に〔SiO₂〕／〔M₂O〕のモル比で表す）と濃度によって現像性の調節が可能であり、例えば、特開昭54-62004号公報に開示されているような、SiO₂/Na₂Oのモル比が1.0～1.5（即ち〔SiO₂〕／〔Na₂O〕が1.0～1.5）であって、SiO₂の含有量が1～4重量%のケイ酸ナトリウム水溶液や、特公昭57-7427号公報に記載されているような、〔SiO₂〕／〔M〕が0.5～0.75（即ち〔SiO₂〕／〔M₂O〕が1.0～1.5）であって、SiO₂の濃度が1～4重量%であり、かつ該現像液がその中に存在する全アルカリ金属のグラム原子を基準にして少なくとも20%のカリウムを含有している、アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液が好適に用いられる。

【0134】更に、自動現像機を用いて、該感光性平版印刷版を現像する場合に、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液（補充液）を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換する事なく、多量の感光性平版印刷版を処理することができることが知られている。本発明の方法によって得られる感光性平版印刷版においてもこの補充方式が好ましく適用される。例えば、特開昭54-62004号公報に開示されているような現像液のSiO₂/Na₂Oモル比が1.0～1.5（即ち〔SiO₂〕／〔Na₂O〕が1.0～1.5）であって、SiO₂の含有量が1～4重量%のケイ酸ナトリウム水溶液を使用し、しかも感光性平版印刷版の処理量に応じて連続的または断続的にSiO₂/Na₂Oのモル比が0.5～1.5（即ち〔SiO₂〕／〔Na₂O〕が0.5～1.5）のケイ酸ナトリウム水溶液（補充液）を現像液に加える方法、更には、特公昭57-7427号公報に開示されている、〔SiO₂〕／〔M〕が0.5～0.75（即ち〔SiO₂〕／〔M₂O〕が1.0～1.5）であって、SiO₂の濃度が1～4重量%であるアルカリ金属ケイ酸塩の水溶液を現像液として用い、補充液として用いるアルカリ金属ケイ酸塩の〔SiO₂〕／〔M〕が0.25～0.75（即ち、〔SiO₂〕／〔M₂O〕が0.5～1.5）であり、かつ該現像液および該補充液のいずれもがその中に存在する全アルカリ金属のグラム原子を基準にして少なくとも20%のカリウムを含有していることを特徴とする現像方法が好適に用いられる。

【0135】このようにして現像処理された感光性平版印刷版は特開昭54-8002号、同55-115045号、同59-58431号等の各公報に記載されているように、水洗面、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体等を含む不感脂化液で処理される。本発明の感光性平版印刷版から製版された平版印刷版の後処理にはこれらの処理を種々組み合わせ用いることができる。

【0136】現像後またはさらに任意に上記の不感脂化処理等の後処理を行った後、先に述べた方法により全面露光を行い、このようにして得られた平版印刷版はオフセット印刷機に掛けられ、多数枚の印刷に用いられる。印刷時、版上の汚れ除去のため使用するプレートクリーナーとしては、従来より知られているPS版用プレートクリーナーが使用され、例えば、CL-1、CL-2、CP、CN-4、CN、CG-1、PC-1、SR、IC（富士写真フイルム株式会社製）等が挙げられる。好ましくは、CP、CN-4が挙げられる。

【0137】

【実施例】以下、本発明を合成例、実施例および比較例によりさらに詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

合成例1：ポリウレタン樹脂

コンデンサー、攪拌機を備えた500mlの3つ口丸底フラスコに2, 2-ビス（ヒドロキシメチル）プロピオン酸12.1g（0.09モル）、化合物No. 5のジオール化合物（水酸基価56.9mg KOH/g）20.0g（0.01モル）をN, N-ジメチルアセトアミド100mlに溶解した。これに4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート20.0g（0.08モル）、ヘキサメチレンジイソシアネート3.4g（0.02g）を添加し、100℃にて5時間加熱攪拌した。その後、N, N-ジメチルホルムアミド200mlおよびメチルアルコール400mlにて希釈した。反応溶液を水4リットル中に攪拌しながら投入し、白色のポリマーを析出させた。このポリマーを濾別し、水で洗浄後、真空下乾燥させることにより45gの上記ポリマーを得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）にて分子量を測定したところ、重量平均（ポリスチレン標準）で50,000であった。さらに滴定により、カルボキシル基含有量（酸価）を測定したところ、1.40meq/gであった。

【0138】合成例2：ポリウレタン樹脂

2, 2-ビス（ヒドロキシメチル）プロピオン酸18.1g（0.14モル）、化合物例No. 5のジオール化合物（水酸基価56.9mg KOH/g）30.0g（0.02モル）をN, N-ジメチルアセトアミド100mlに溶解した。これに4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート38.0g（0.16モル）を用い、合成例1と同様にして反応後処理を行った。白色の上記

ポリマー80gを得た。GPCにより分子量を測定したところ重量平均（ポリスチレン標準）で200,000であった。また滴定により、カルボキシル基含有量（酸価）を測定したところ、1.30meq/gであった。

【0139】実施例1～3、比較例1～3

厚さ0.30mmのアルミニウム板をナイロンブラシと400メッシュのパミストンの水懸濁液とを用いその表面を砂目立てした後、良く水で洗浄した。10重量%水酸化ナトリウムに70℃で60秒間浸漬してエッチングした後、流水で水洗後20重量%硝酸で中和洗浄し、次いで水洗した。これを $V_a=12.7V$ の条件下で正弦波の交番波形電流を用いて1重量%硝酸水溶液中で160クローン/dm²の陽極時電流量で電解粗面化処理を行った。その表面粗さを測定したところ、0.6μm（Ra表示）であった。引き続き30重量%の硫酸水*

*溶液中に浸漬し55℃で2分間デスマットした後、20重量%硫酸水溶液中、電流密度2A/dm²において、陽極酸化被膜の厚さが2.7g/m²になるように、2分間陽極酸化処理した。

【0140】このように処理されたアルミニウム板上に、下記に示す組成の光重合層塗布液を、ワイヤーバーを用いて乾燥塗布重量が1.50g/m²となるよう塗布した。このアルミニウム板の裏面に熱電対温度センサーを粘着テープで貼付けた後、楠本化成（株）製高温熱風乾燥オープンETAC HT220中で乾燥させて光層を形成した。この時の乾燥条件と、貼付けた温度センサーにより測定したアルミニウム板支持体の温度を表2に示す。

【0141】

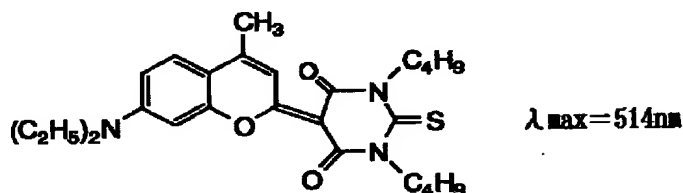
光重合層塗布液の組成（A）

ペンタエリスリトールテトラアクリレート	1.5 g
ポリウレタン樹脂バインダー（合成例1）	2.0 g
下記構造の増感染料Dye-1	0.1 g
下記構造の光重合開始剤S-1	0.2 g
フッ素系ノニオン界面活性剤	0.03 g
銅フタロシアニン顔料（有機ポリマー分散）	0.1 g
メチルエチルケトン	20.0 g
プロピレングリコールモノメチルエーテル	20.0 g

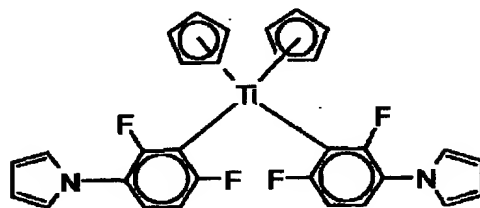
【0142】

※ ※【化34】

増感染料 Dye-1



光重合開始剤 S-1



【0143】この光重合層を形成した後、一旦50℃以下に冷却した後、該光重合層上にポリビニルアルコール（ケン化度86.5～89モル%、重合度1000）の3重量%の水溶液を乾燥塗布重量が2g/m²となるように塗布し、100℃で90秒間乾燥させた。

【0144】このプレートをCymbolic Sciences社製FD-YAGレーザープレートセッターPlate Jet4を用いて露光量260設定（版面★50

★光強度0.17mJ/cm²）1.000DPI、default条件で100線/inchの網点画像露光を行った後、富士写真フィルム（株）製デジタルプレートプロセッサLP-850Pに、富士写真フィルム（株）製現像液LP-D（10倍 水希釈液）を仕込み現像処理し、その現像性を評価した。画像露光した通りに画像部が得られたものを○とし、画像露光した通りに画像部が得られなかったものを×とし、表2に示した。

また、塗布乾燥後のプレートを50℃・40%の条件下で3日間保存後、同様に露光現像し、強制経時保存後の現像性を同様に評価した。また、得られた各印刷版を用いてハイデルベルグ社製KORD型印刷機で市販のイン*

*キにて上質紙に印刷した。各印刷版の耐刷枚数を表2に
合わせて示す。

【0145】

【表2】

表2

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例2
乾燥設定温度	120℃	140℃	110℃	90℃	150℃	150℃
乾燥時間	75秒	45秒	120秒	180秒	60秒	120秒
最高到達温度	118℃	128℃	109℃	89℃	142℃	143℃
90～140℃に 保たれた時間	42秒	22秒	60秒	なし	88秒	100秒
現像性	○	○	○	○	○	×
50℃・40%で3日間 保存後の現像性	○	○	○	○	×	×
耐刷枚数	20万	20万	19万	10万	20万	—

【0146】実施例4～6

前述の実施例および比較例において光重合層塗布液を下
記の組成(B)に変更する以外は上記実施例1～3と同
様にして感光性平版印刷版を得、同様にPlate J
et 4を用いて画像露光を行った後、現像処理を行い印※

※刷版を得た。現像性の評価を同様に行いその結果と、そ
の印刷版を同様に印刷した時の各印刷版の耐刷枚数と
を、表3に示す。

【0147】

光重合層塗布液の組成(B)

トリメチロールプロパントリアクリレート	2.0 g
ポリウレタン樹脂バインダー(合成例2)	2.0 g
増感染料Dye-1	0.1 g
光重合開始剤S-1	0.2 g
フッ素系ノニオン界面活性剤	0.03 g
銅フタロシアニン顔料(有機ポリマー分散)	0.1 g
メチルエチルケトン	20.0 g
プロピレングリコールモノメチルエーテル	20.0 g

【0148】比較例4～5

実施例1～3、比較例1～3において用いたものと同じ
表面処理を施したアルミニウム板支持体上に、下記の組
成(C)に示す光重合層塗布液を塗布し、表3に示す乾
燥条件で乾燥した後、実施例1～3と同様に、ポリビニ
ルアルコールからなる層を設け、実施例1～3と同様に★

★レーザ露光した後、現像処理して比較例4、5の印刷版
を得た。現像性の評価を同様に行いその結果と、この印
刷版を用いて実施例1～3と同じ条件、方法で印刷した
時の耐刷枚数とを、表3に示す。

【0149】

光重合層塗布液の組成(C)

ペンタエリスリトールテトラアクリレート	1.5 g
メタクリル酸20mol%とアリルメタクリレート	2.0 g
80mol%からなる線状共重合体(Mw=4万)	
増感染料Dye-1	0.1 g
光重合開始剤S-1	0.2 g
フッ素系ノニオン界面活性剤	0.03 g
銅フタロシアニン顔料(有機ポリマー分散)	0.1 g
メチルエチルケトン	20.0 g
プロピレングリコールモノメチルエーテル	20.0 g

【0150】

☆ ☆【表3】

表3

	実施例4	実施例5	実施例6	比較例4	比較例5
乾燥設定温度	120℃	140℃	110℃	120℃	90℃
乾燥時間	75秒	45秒	120秒	75秒	180秒
最高到達温度	118℃	128℃	109℃	118℃	89℃
90～140℃に保たれた時間	42秒	22秒	60秒	42秒	なし
現像性	○	○	○	○	○
50℃-40%で3日間保存後の現像性	○	○	○	×	○
耐刷枚数	22万	21万	20万	8万	8万

【0151】上記の結果より、実施例1～6の方法で得られた感光性平版印刷版は、バインダー成分としてポリウレタン樹脂を用い、光重合層の加熱乾燥が90～140℃の範囲で行われたことにより、現像性および耐刷性のいずれにも優れていた。一方、比較例1の方法で得られた感光性平版印刷版は、現像性は良好であったが耐刷性が劣っていた。これは、バインダー成分としてポリウレタン樹脂を用いているが、光重合層の加熱乾燥が90～140℃の範囲で行われなかったことにより、光重合層の硬化が十分でなかったためと考えられる。また、比較例2、3の方法で得られた感光性平版印刷版は、現像性が不良であり印刷版を作成することができなかった。これは、バインダー成分としてポリウレタン樹脂を用いているが、光重合層の加熱乾燥時の最高到達温度が142℃および143℃と所定の範囲より高かったため、硬化が過剰になり142℃-38秒で経時後に、143℃-30100秒では製造直後から非画像部が現像液によって溶*

*解されなかったためと考えられる。さらに、比較例4および5の方法で得られた感光性平版印刷版は、現像性は良好であったが耐刷性が劣っていた。比較例4では、光重合層の加熱乾燥が90～140℃の範囲で行われているが、バインダー成分としてポリウレタン樹脂を用いていないことにより、光重合層の硬化が十分でなかったためと考えられる。比較例4では、バインダー成分としてポリウレタン樹脂を用いておらず光重合層の加熱乾燥も90～140℃の範囲で行われなかったことにより、光重合層の硬化が十分でなかったと考えられる。

【0152】

【発明の効果】本発明の感光性平版印刷版は、光重合層のバインダー成分としてポリウレタン樹脂を用い、光重合層の塗布後の加熱乾燥を感光性平版印刷版の温度が90～140℃の間に保持されるような条件で製造したことにより、感度、耐刷性および保存安定性に優れたものとなった。

フロントページの続き

(72)発明者 東 達治
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA00 AA01 AA12 AB03 AC01
AC08 AD01 BC31 BC51 CB22
CC03 DA04 EA10 FA03 FA17
2H096 AA07 AA08 BA05 BA20 CA12
CA20 EA02 EA04 GA08
2H114 DA33 DA51 DA52 DA60 DA78
EA03 EA10 GA34 GA38